

人工バリアから岩盤への核種移行及び 地下水水質の形成に関する現象解析 のためのモデルの開発

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

1993年2月

三菱マテリアル株式会社

人工バリアから岩盤への核種移行及び地下水水質の形成に関する

現象解析のためのモデル開発

田中 良*

要 旨

M A S T R A, 及びG E O C H E Mを各試験を通じて実施される人工バリアから岩盤への核種移行, 及び地下水の水質形成に関するモデル開発のために必要とされる以下の調査及び試験を行った。

1. M A S T R A

(1) 解析解の調査

数値解析のベンチマークを行うために, ピグフォードモデルのなかから回転楕円体近似モデルを選定した。

(2) 解析解のコーディング及び解析解と数値解との比較計算

(1)で選定したモデルのコーディングを行い, 平成3年報告書のニアフィールド水理解析の体系で, FEMWATER/WASTE-PNCとDTransu2D-ELとのベンチマークを行った。

(3) 数値解によるM A S T R A実験体系での詳細解析及び比較検討

(2)で検証されたDTransu2D-ELを用いて, M A S T R A試験体系での濃度プロファイルの広がり, 模擬トレーサの放出フラックスの解析を行った。

(4) 現象を忠実に評価するためのモデル化の概念検討

M A S T R A試験装置におけるセンサー及び密度流の影響について今後の検討方針を提示した。

2. G E O C H E M

(1) 鉱物の反応速度に関する基礎データの取得

解析の基礎となる反応速度データの取得方法を検討するとともに, 代表的な造岩鉱物を対象に浸出試験を行い, 反応速度データを取得した。

(2) E Q 6 コードに関する調査・検討

化学反応を速度論的に考慮することが可能な地球化学コードE Q 6により, (1)で取得したデータ及び既存のデータを用いて鉱物一水反応による水質解析を行った。

(3) 化学反応一水理・物質移行の連成現象解析の検討

化学反応一水理・物質移行の連成事象解析のためのアルゴリズムについて調査・検討を行い, (1)のデータ及び既存のデータを用いた予察計算を行った。

本報告書は, 三菱マテリアル株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 : 040D0256

事業団担当課及び担当者 : 環境技術開発推進本部 処分研究グループ 内藤守正

*原子力技術センター 技術第2部

LIMITED DISTRIBUTION
PNC ZJ 1211 93-007
February, 1993

Development of Models on
Near-field Nuclide Transport and Groundwater Quality Evolution

Hirosi Tanaka

Abstract

Following studies have been carried out for the purpose of the modeling on near-field nuclide transport and groundwater quality evolution as a part of MASTRA and GEOCHEM, respectively.

1. MASTRA

(1) Survey on the analytical models

The survey was carried out on the analytical solutions developed by Pigford to select an appropriate model for benchmarking with the numerical solutions.

(2) Comparision of the numerical analysis with selected analytical solution

FEMWATER/WASTE-PNC and DTransu2D-EL were benchmarked with analytical solution selected above, using the near-field groundwater flow data in PNC's HEISEI 3 report.

(3) Detailed numerical analysis on mass transport in MASTRA

Using DTransu2D-EL verified above, the tracer concentration profile and the release rate in MASTRA were predicted.

(4) Examination of more realistic modeling

Further work needed on the effect of the perturbation caused by sensors and on the possible density current in MASTRA flow cell was identified.

2. GEOCHEM

(1) Data acquisition on mineral dissolution kinetics

Suitable method for data acquisition on mineral dissolution kinetics was surveyed. Based on this survey, leach tests were carried out for several rock-forming minerals.

(2) Analysis using EQ6 code

Using EQ6 code which can handle kinetic feature in chemical reaction, the comparision was made between existing kinetic data and newly obtained one in rock-water interaction.

(3) Analysis on coupled phenomena between chemical reaction and mass transport

Computing algorithm to analize coupled phenomena between chemical reaction and mass transport was surveyed, and preliminary calculation was made using existing kinetic data and newly obtained one as input data.

Work performed by Mitsubishi Materials Corporation under with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No. 040D0256

PNC Lieson : Morimasa Naito, Isolation System Reserch Program,
Radioactive Waste Manegement Project

* Waste Management Technology Department, Nuclear Technology Center.

目次

第1部 IMAGE-MASTRA

第1章 解析解の調査	1
1.1 多孔質媒体におけるニアフィールド物質移行モデル解析解の調査	1
1.2 ベンチマークに使用する解析解の選定	1
1.3 回転橈円体の廃棄体からの放出フラックス －定常状態，緩衝材付き－	4
第2章 解析解と数値解の比較	6
2.1 計算条件と計算体系	6
2.2 DTransu-2D・EL, FEMWATER-WASTEの解析結果と解析解との比較	7
第3章 MASTRA実験体系での解析	9
3.1 解析条件	9
3.2 DTransu-2D・ELによる解析結果	10
第4章 現実を忠実に評価するためのモデル化の概念検討	11

第2部 IMAGE-GEOCHEM

第1章 鉱物の反応速度に関する基礎データの取得	13
1.1 鉱物－水反応速度データの取得方法の調査	13
1.2 アルバイトの浸出試験	16
第2章 EQE/6 コードに関する調査・検討	18
2.1 EQE/6 コードの機能の整理	18
2.2 EQE/6 コードを用いた鉱物－水反応による水質予測解析	20
第3章 化学反応－水理・物質移行の連成現象解析の検討	24
3.1 水理・物質移行現象が化学反応に及ぼす影響	24
3.2 albite充填カラム中の鉱物－水反応の予測解析	25

図目次

第1部 IMAGE-MASTRA

第1章

Fig. 1.3.1 Geometry of the near field model 4

第2章

Fig. 2.1.1 Boundary condition of flow field 7

Fig. 2.1.2 Boundary condition of mass transfer analysis 7

第3章

Fig. 3.1.1 Boundary condition in mass transfer analysis 9

表目次

第1部 I M A G E - M A S T R A

第1章

Table 1.2.1(1/2) Analytical model for near field mass transport	2
Table 1.2.1(2/2) Analytical model for near field mass transport	3

第2章

Table 2.1.1 Input parameter for each case	6
Table 2.2.1 Comparison of flux of numerical and analytical solution	7

第3章

Table 3.1.1 Input parameter for the analysis	9
--	---

第2部 I M A G E - G E O C H E M

第2章

Table 2.2.1 Calculation conditions of effect of particle size	20
Table 2.2.2 Calculation conditions of effect of temperature	21
Table 2.2.3 Calculation conditions for comparison of closed and open system	22
Table 2.2.4 Calculation conditions of effect of CO ₂ gas equilibrium condition	22

第3章

Table 3.2.1 Parameter list for the analysis	25
---	----

第1部 IMAGE-MASTER

第1章 解析解の調査

1.1 多孔質媒体におけるニアフィールド物質移行モデル解析解の調査

ここでは、カリフォルニア大学バークレイ校で開発された多孔質媒体中に置かれた廃棄体からの核種の時間依存物質移行解を始めとする、多孔質媒体におけるニアフィールド物質移行モデル解析解の調査の結果をまとめた。この調査の目的は、IMAGE-MASTRAの試験の解析に使用する数値計算コードのベンチマークに適用可能な解析解を抽出することであるので、試験に取り入れる予定のない現象（非線型吸着、温度、放射性核種の崩壊などの影響）を検討するためのモデルは含まれていない。また体系も、試験装置に近い、多孔質媒体と固化体からなるものを基本しており、亀裂系媒体についてはパラメータの与え方によって多孔質媒体に見なすことができるモデルのみ取り上げた。

ベンチマークに適用可能かどうかを判断する基準は、

- 1) 体系が試験装置に近いこと
- 2) 物質移行の基本的な部分に仮定を導入していないこと

であり、試験装置の体系は次の特徴を持つ。

- a) 模擬廃棄体表面において核種濃度一定の境界を持つ
- b) 廃棄体／緩衝材／母岩の3媒体からなる
- c) 物質移行は、緩衝材中で拡散支配、母岩中で移流／拡散による
- d) 非定常現象である

解析解の特徴を表 1.1.1 にまとめた。

1.2 ベンチマークに使用する解析解の選定

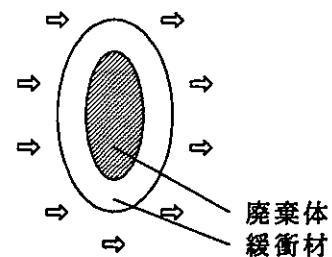
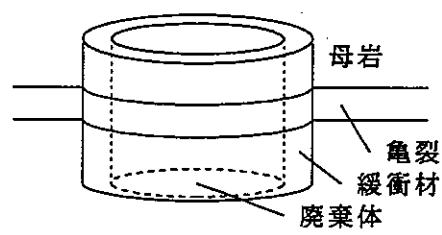
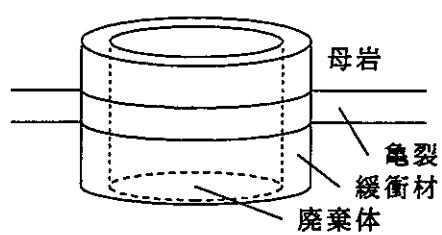
解析解はいずれも、数値解であれば必要としない仮定を導入している。この中でベンチマークへの使用が適していると考えられるのは、廃棄体を含む流況を正しく反映してモデル化されている表 1.1.1 の 6 の解析解であると考えられる。

表 1.1.1 の 6 は、母岩中の濃度分布を考慮しており、かつ、その分布は後述するように円柱の周りを流れる流速分布を考慮して得られたものである。回転楕円体の体系に対して円柱の周りの流速分布を適用している点に不整合が見られるが、十分長い回転楕円体であれば両者はほぼ同じ体系とみなせるので、その場合は問題とならない。このモデルで問題を挙げれば、緩衝材表面での核種濃度が場所によらず一定であると仮定している点である。

Table 1.1.1(1/2) Analytical model for near field mass transport

扱っている現象	体系	計算される値
1. 裸の廃棄体からの溶解度限界核種放出 (流れあり) <定常>	二次元, 三次元 廃棄体形状 - 球, 円筒 (長球) 無限円柱 	・廃棄体表面の核種放出フラックス ・無限円柱の体系に対して、濃度分布
2. 裸の廃棄体からの溶解度限界核種放出 (流れあり) <非定常>	二次元 廃棄体形状 - 無限円柱 	・廃棄体表面の核種放出フラックスの経時変化
3. 裸の廃棄体からの溶解度限界核種放出 (流れなし) <非定常>	三次元 廃棄体形状 - 球 	・廃棄体表面の核種濃度/フラックスの経時変化
4. 裸の廃棄体からの核種の放出 - 反応速度律速の場合 - (流れなし) <非定常>	三次元 廃棄体形状 - 球 	・廃棄体表面の核種濃度/フラックスの経時変化
5. 廃棄体から緩衝材を通過して岩盤に至る核種の放出 (流れなし) <非定常>	三次元 廃棄体形状 - 球 	・廃棄体表面及び緩衝材表面の核種放出フラックスの経時変化

Table 1.1.1(2/2) Analytical model for near field mass transport

6. 廃棄体から緩衝材を通過して岩盤に至る核種の放出 (流れあり) <定常>	<p>三次元 廃棄体形状 -長球</p>  <p>廃棄体 緩衝材</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・緩衝材表面の核種放出フラックス
7. 緩衝材つきの廃棄体を横切る単一亀裂の影響 (流れあり) <非定常>	<p>三次元 廃棄体形状 -無限円柱</p>  <p>母岩 亀裂 緩衝材 廃棄体</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・濃度分布の経時変化
8. 緩衝材つきの廃棄体を横切る単一亀裂の影響 (流れあり) <定常>	<p>三次元 廃棄体形状 -無限円柱</p>  <p>母岩 亀裂 緩衝材 廃棄体</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・緩衝材表面の核種フラックス ・緩衝材表面核種濃度

1.3 回転楕円体の廃棄体からの放出フラックス ー定常状態、緩衝材付きー

ここでは、ベンチマーク用に採用した「廃棄体から緩衝材を通過して母岩に至る溶解度限界核種放出」の解析解について、説明する。

廃棄体は円筒形であるが、そのままの形では解析解を得ることはできない。そこでモデルにおいては、これを表面積、体積が同じ縦長の回転楕円体で表現している。これを取り巻く緩衝材も、同じ焦点長さを持つ回転楕円体で表現している。モデルの概念を図 1.3.1 に示す。

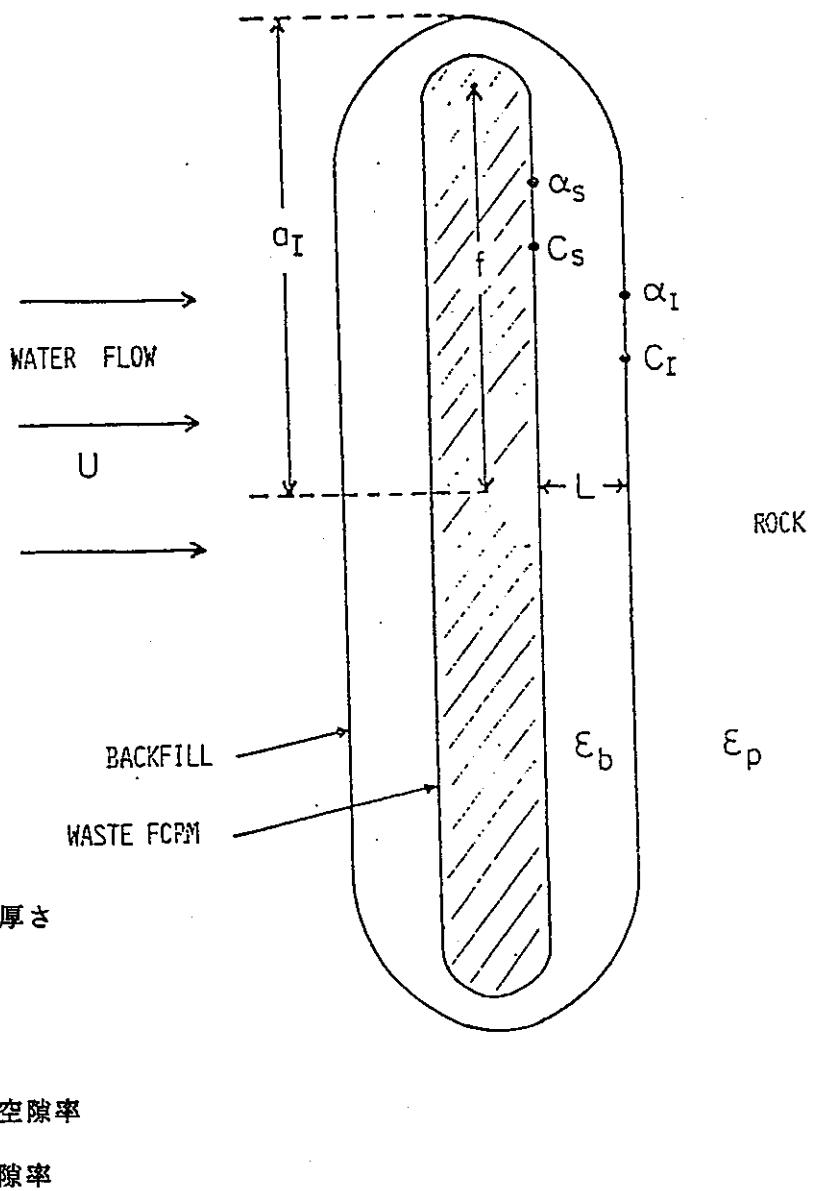


Fig. 1.3.1 Geometry of the near field model

定常状態における緩衝材表面の核種濃度、表面からの核種放出率は次式で与えられる。

緩衝材表面濃度

$$c_1 = \frac{c^*}{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) \left[Q_0(\alpha_s) - Q_0(\alpha_1) \right] \cosh(\alpha_1) \operatorname{Sh}(Pe) + 1}$$

緩衝材表面からの核種放出率

$$M = \frac{4\pi \varepsilon_2 Df c_1 a_1}{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) \left[Q_0(\alpha_s) - Q_0(\alpha_1) \right] \cosh(\alpha_1) + \left[\operatorname{Sh}(Pe) \right]^{-1}}$$

$$\operatorname{Sh}(Pe) = \begin{cases} \frac{1}{Q_0(\alpha_1) \cosh(\alpha_1)} \left[1 + \frac{Pe}{2 Q_0(\alpha_1) \cosh(\alpha_1)} \right], & Pe \text{ small} \\ \left[\frac{Pe}{\pi} \tanh(\alpha_1) \right]^{1/2}, & Pe > 4 \end{cases}$$

このモデルは、解析解を得るために次の仮定をおいている。

1. 表面積、体積が同じ回転橢円体と円筒形は、等価な体系である。
2. 緩衝材表面濃度は一定である。
3. 流れ方向の拡散は無視できる。

したがって、このモデルは、解析解であるが、厳密解ではない。しかしながら、あまり無理のない仮定によって導かれているため、定量的にもほぼ妥当な解を与えることが期待できる。

検証するコードである、FEMWATER/WASTE, DTransu 2D-EL は、いずれも 2 次元を扱うコードである。一方、回転橢円体は 3 次元の体系であるので、そのままでは比較計算が行えない。そこで、解析解の回転橢円体を長軸方向に十分伸ばした体系を考える。こうすれば橢円体の端部の効果が相対的に小さくなり、無限円柱の体系に漸近する。無限円柱の体系は 2 次元平面上の円と同値であり、無限円柱の単位長さから放出される核種フラックスと、円の境界から放出される核種フラックスは等しくなる。

第2章 解析解と数値解の比較

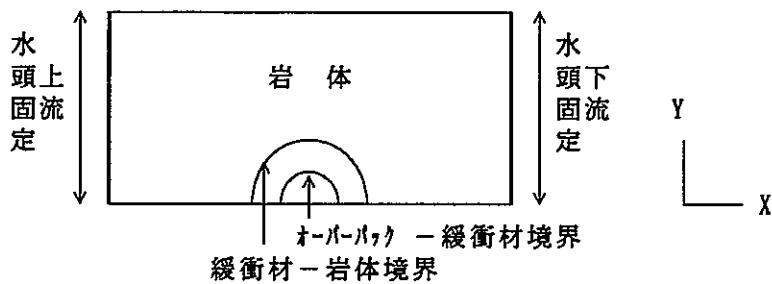
弊社所有の水理・物質移行解析コードDTansu-2D・EL及び FEMWATER/FEMWASTE-PNCによる解析結果と第1章において選定された解析解の結果を比較し、各コードの検証を行った。

2.1 計算条件と計算体系

解析に必要な条件及び計算体系は、「高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書－平成3年度－」（以降、報告書と略す）第4章中のFEMWATERによる水理解析に使用されている条件を参考にした。しかし、報告書での計算は水理解析のみであることから、物質移行解析を行う際に必要となる分散長や時間ステップ等の条件は今回新たに設定した。さらに、設定したパラメータを用いて計算するために要素分割及び計算体系の変更も行った。図2.1.1及び2.1.2に境界条件と体系を示す。また、表2.1.1にその他の計算条件をまとめた。

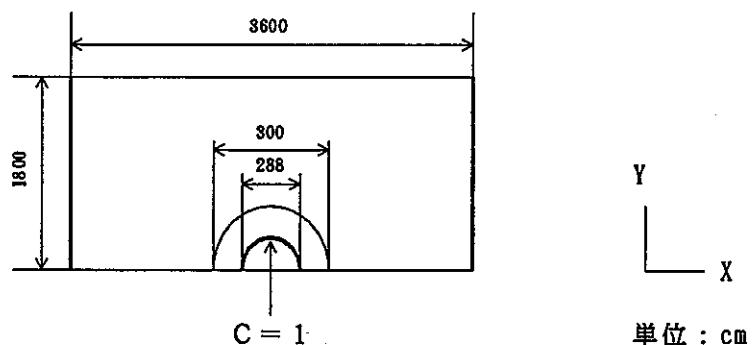
Table 2.1.1 Input parameter for each case

解析ケース		1	2	3	4
岩体内ゲルン-流速 (cm/s)		1E-5	1E-6	1E-7	1E-8
透水係数 (cm/s)	岩体	1E-4	1E-5	1E-6	1E-7
	緩衝材			1E-11	
間隙率	岩体			0.01	
	緩衝材			0.3	
分配係数 (g/cm ³)	岩体			0.0	
	緩衝材			0.0	
動水勾配			0.1		
縦分散長 (cm) 横分散長 (cm)			100.0		
実効拡散係数 (cm ² /s)	岩体		1E-7		
	緩衝材		1E-6		
解析時間 (s)		1.642E7 (約190日)			
時間ステップ (s)		1.728E4		1.728E5	



その他の周囲：不透水境界

Fig. 2.1.1 Boundary condition of flow field



その他の周囲： $\partial C / \partial x = 0$

Fig 2.1.2 Boundary condition of mass transfer analysis

2.2 DTransu-2D・EL及びFEMWATER/FEMWASTE の解析結果と解析解との比較

DTransu-2D・ELとFEMWATER/FEMWASTE-PNC の計算結果と解析解の比較を行った。岩体一緩衝材境界におけるフラックスで比較結果を表 2.2.1に示した。

Table 2.2.1 Comparison of flux of numerical and analytical solution

流速 (cm/s)	Flux/ C_0 (cm/s)		
	FEMWATER- FEMWASTE	DTransu2D-EL	Analytical solution
1E-5	1.52 E-7	1.578E-7	1.448E-7
1E-6	9.25 E-8	1.292E-7	7.368E-8
1E-7	3.31 E-8	6.108E-8	1.225E-8
1E-8	2.26 E-8	2.222E-8	1.454E-9

各ケースでの濃度プロファイルはDTransu2D-EL, FEMWATER/FEMWASTE-PNC 共に似た濃度分布を示している。しかし、全てのケースにおいて、同一地点における濃度はFEMWATER/FEMWASTE-PNC の解析結果の方が高くなつた。

解析解のフラックスはダルシー流速が 1×10^{-8} cm/s以下ではほぼ一定の拡散領域、 1×10^{-5} cm/s以上で移流支配の領域、この間で遷移領域となり流速が上がるに従ってフラックスが増加する結果となつた。DTransu2D-EL及びFEMWATER/FEMWASTE-PNC の結果はどの流速においても解析解の値よりも高くなつた。また、この比較ではどの流速においてもFEMWATER/FEMWASTE-PNC の結果の方がDTransu2D-ELよりも解析解に近い値となつた。各計算結果が流速が遅くなるに従い、解析解との差が大きくなつた。これは、流速が遅いケースではフラックスが一定となつた時点での値ではないために生じていると考えられる。

フラックスはFEMWATER/FEMWASTE-PNC の方がDTransu2D-ELの方が解析解に近い値を示す結果となつた。しかし、同じ条件で解析を行つてゐるにもかかわらず同一時間における両者の濃度分布は大きく異なつてゐる。現時点では、この差が何に起因するものかは明確でないが、1次元での類似のモデルを作成し、濃度プロファイルを求めた結果を参考にすると、これよりも高い濃度を示してゐるFEMWATER/FEMWASTE-PNC の結果は、分散係数等の入力パラメータが異なる事が考えられる。

第3章 MASTRA実験体系での解析

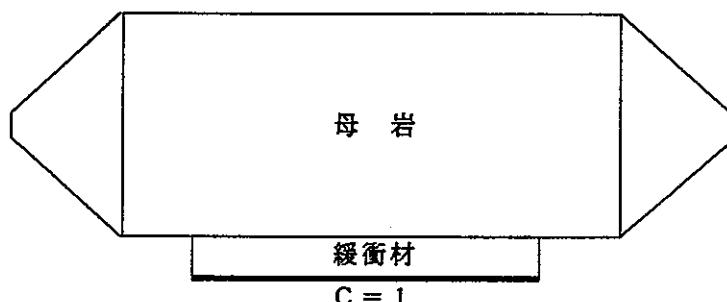
本章では、第2章で検証を行った DTransu2D-EL を用いて MASTRA 実験体系における非定常物質移行解析を行う。

3.1 解析条件

解析は模擬地下水の流速が 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} cm/s の 4 ケースについて行った。各ケースにおける入力条件を表 3.1.1 に示す。また、境界条件を図 3.1.1 に示した。

表 3.1.1 物質移行解析の入力条件

流速 (cm/s)	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}			
動水勾配	5.99×10^{-6}	5.99×10^{-5}	5.99×10^{-4}	5.99×10^{-3}			
透水係数 (cm/s)	母岩	10					
	緩衝材	10^{-2}					
	低透水帯	10^{-2}					
分配係数 (cm ³ /g)	0.0						
縦分散長 (cm)	5.0						
横分散長 (cm)	1.0						
分子拡散係数(cm ² /s)	2.0×10^{-5}						
解析時間 (s)	7.776×10^6 (90日)						
時間ステップ(s)	10^3	9.6×10^3	2.5×10^4	2.5×10^4			
ソース濃度	解析時間内 C=1						



その他の周囲: $\partial c / \partial x = 0$

Fig. 3.1.1 Boundary conditions in mass transfer analysis

3.2 DTransu2D-EL による解析結果

各流速における解析結果は以下の通りである。

- 地下水流速が 10^{-3} cm/sの場合

20日経過後、濃度プロファイルはほぼ定常に達する。また、ソース濃度の1/100 の濃度フロントは流れの上流にはほとんど広がらず、緩衝材の上流端から後方に広がる。また、流れに垂直な方向で4cm 程度広がる結果となっている。50日経過した時点での母岩－緩衝材界面での濃度は下流側へ行くほど濃度が高くなるが、その濃度は最大でも濃度一定境界の1/50程度である。

- 地下水流速が 10^{-4} cm/sの場合

20日経過後、濃度プロファイルはほぼ定常に達する。ソース濃度の1/100 の濃度フロントは流れの上流に向かって3cm 程度広がる。また、流れに垂直な方向には20cm程度広がる。50日経過した時点での母岩－緩衝材界面での濃度は下流側へ行くほど高くなるが、上流端及び下流端で低くなる。濃度は下流部の高いところで濃度一定境界（ソース部）の1/10程度である。

- 地下水流速が 10^{-5} cm/sの場合

40日経過後、濃度プロファイルはほぼ定常に達する。ソース濃度の1/100 の濃度フロントは流れの上流に向かって15cm程度広がる。また、流れに垂直な方向には30cm程度広がる。50日経過した時点での母岩－緩衝材界面での濃度は前者と同様の傾向が見られる。濃度は下流部の高いところで濃度一定境界の1/2 程度になる。

- 地下水流速が 10^{-6} cm/sの場合

濃度プロファイルは拡散によるブルームを移流で平行移動させた形となる。この条件下ではフローセル内部の濃度反射を考慮せずに定常状態を実現することはできない。50日経過した時点での母岩－緩衝材界面での濃度は中央部で最も高く、上流部及び下流部へ行くほど低下する。

第4章 現象を忠実に評価するためのモデル化の概念検討

前章で行ったMASTRA装置体系における解析は、実際の装置の幾何学的状態をそのままモデル化したものではない。試験装置の設計にあたってはこれらの影響が大きなものではないという定性的な判断を行っているが、以下の点については定量的には必ずしも充分とはいえない面があり、今後の検討が必要と考える。

(1) センサーの影響

センサーが存在することの影響を定量的に把握するためには、課題として次の2点が挙げられる。

① 計測部にビーズが充填されていないことの影響

② センサーのステンレススリーブという不透水部が存在することの影響

①及び②はセンサーの大きさを解析に取り入れることになるため、計算機資源を含めて実施方法を検討する必要がある。

(2) 密度流の影響

3次元解析により、トレーサが溶け込むことによる密度流が濃度測定に及ぼす影響を検討する必要がある。センサーの影響と同様、計算機資源を含めて実施方法を検討する必要がある。

第2部 I M A G E - G E O C H E M

第1章 鉱物の反応速度に関する基礎データの取得

結晶質岩の代表的構成鉱物である長石を対象として、鉱物－水反応速度を取得する手法について調査を行なった。また、調査結果を踏まえて長石の端成分鉱物の一つであるalbiteを用いて、大気雰囲気、常温、バッチ系の溶解試験を実施した。

1.1 鉱物－水反応速度データの取得方法の調査

長石の溶解反応について、次の4項目に着目して調査を行った。

- (1) 溶解反応の現象論的解釈
- (2) 溶解反応の速度論的解釈
- (3) 溶解特性
- (4) 溶解試験手法

1.1.1 溶解反応の現象論的解釈

長石の溶解反応は次の2種類の現象によるものであることを基本概念としている。

- ① 長石表面に生じる二次生成物の皮膜層による拡散により支配される溶解
- ② 長石表面と水相の相互作用により生じる反応の速度により支配される溶解

多くの研究者が、溶解における質量バランスと液相中の元素濃度が放物線的に変化するということから、長石表面の皮膜層による拡散律速モデルを想定しているが、皮膜層の直接的確認はなされていない。

1.1.2 溶解反応の速度論的解釈

溶解反応の速度論的な評価についてはFungらが4段階に分けて扱っている。

(1) イオン交換反応段階

イオン交換反応によるアルカリイオンの溶出は、浸出試験の初期に速やかに生じる。

(2) 非線型的溶出段階

イオン交換反応による速やかなH⁺及びアルカリイオンの交換反応に引き続き、次に示す速度式に従って全ての陽イオンの非線型的な浸出が生じる。

$$C = k_1 \cdot t^{\alpha}$$

C = 浸出した陽イオンの濃度
 k_1 = exp(速度定数)

$n =$ 実験的に求めた指数

(3) 放物線的溶出段階

引き続き、次に示す放物線的速度式に従った溶出が生じる。

$$C = C_0 + k_p t^{1/2}$$

C_0 = この状態における陽イオンの初期濃度
 k_p = 放物線速度定数

(4) 線型的溶出段階

この段階では、溶液中の陽イオン濃度が時間に比例して増加する。次の速度式がこの段階に適用される。

$$C = C_0 + K_1 t$$

K_1 = 線型速度定数

1.1.3 溶解特性

Fleerらにより長石の溶解速度定数がまとめられており、これが参照データとなる。

1.1.4 溶解試験手法

長石の溶解試験を対象として、試料の前処理方法、溶解試験条件、分析液の処理方法、溶解試験を補完する種々の分析などの内容を取りまとめた。

(1) 試料前処理方法

試料は粉碎して供試体とする。粉碎粒度は $2 \mu m$ 以下から大きい場合でも数 $100 \mu m$ 程度である。Holdren らは、試料を粉碎し、ふるい分けした後、アセトン、フッ酸、硫酸混合液、硫酸、さらに蒸留水による洗浄を超音波洗浄で行っている。

(2) 溶解試験条件

試験で使用する容器は、テフロン、ポリエチレン等の有機系材料が多く、 100°C 以上の高温では金属性材料を用いている。

固液比は、固相重量 1 g に対し、液量は少ない場合で $10\sim 20\text{ mL}$ 、多い場合で $100\sim 300\text{ mL}$ 程度であり、一般性は見られない。

試験の雰囲気は、試験の目的によって変化する。気相の雰囲気で特に留意されてい

るのは炭酸ガスである。

試験溶液は、純水、諸元素の塩化物溶液、酸溶液、pHバッファ溶液など多様である。

試験温度は、常温から 200~300 °Cまで広範囲である。

(3) 分析液処理方法

全ての文献において、分析用試料はサンプリング後、直ちにろ過を行っている。

ろ過は、ミリポアフィルターによるサブミクロンのろ過方法が一般的であり、フィルターの孔径は、0.1 μm もしくは0.22 μm のいずれかである。

(4) 溶解試験を補完する固相の分析

溶解試験を補完するための固相の分析として、以下の分析がある。

- ①B. E. T. 法による比表面積の測定
- ②X線回折による鉱物組成の測定
- ③SEM , TEM 等による表面観察
- ④XPA , ESCA等による表面組成の観察
- ⑤その他化学分析等による組成分析

1. 2 アルバイトの溶解試験

代表的な結晶質岩である長石の端成分鉱物の中からAlbite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) を選定し、蒸留水中での溶解速度の測定手法について検討した。

1. 2. 1 試験方法

(1) 試料の入手・粉碎

Albite試料はSouth Dakota (米国) 産のものを入手した。

供試体はAlbite鉱石を粉碎し、 $0.25\sim0.50\text{mm}$ (60~32mesh) 及び $44\sim74\mu\text{m}$ (330~200mesh) に分級した。

(2) 試料の洗浄

粉碎時に付着した鉱物の微粉を洗浄するため、粉碎した試料を超音波洗浄器を用いてアセトンで5分、蒸留水で3回の繰り返し洗浄を行った。洗浄後は 110°C で1日以上乾燥を行った。

(3) 溶解試験

試験はバッチ法により行った。蒸留水 1000ml をテフロン容器に入れ、温度を 25 , 60 $^{\circ}\text{C}$ 及び 90°C に調整した後、Albite試料 10.0g を接液させた。

サンプリング時間は1時間~91日間とし、各サンプリング時にはpH, Ehを測定し、 $30\text{ml}/\text{回}$ の採取を行い、Na, Al, Si濃度を測定した。

ろ過方法は比較のため、メンブランフィルター ($0.2\mu\text{m}$) と限外ろ過 (分画分子量 10000) の2種類の方法とした。Naは原子吸光法、AlとSiはICP発光分析法により定量した。

試験終了後のAlbite試料は、SEM及びEPMAにより表面状態の観察を行った。

1. 2. 2 試験結果

(1) X線回折結果

Albite試料のX線回折ピーク比較的シャープであり、レファレンスとほぼ一致することから結晶性が高い試料であることを確認した。

(2) 試料の洗浄

比表面積の測定結果から、粒度 250~500 μm 及び 44~74 μm のいずれの場合とも、粉碎時に付着した微粉が除去されることにより、比表面積が 1/3~1/2 程度に減少することが確認された。

また、Albite表面の電子顕微鏡写真から、洗浄することにより、表面に付着している微粉は減少し、表面が平滑になることを確認した。

(3) 溶解試験

メンプランフィルター及び限外ろ過による比較を行うと、ろ過方法による濃度の差はほとんどないことがわかった。

粒度について比較すると、250~500 μm 及び 44~74 μm の場合とも、pH、Na及びSi濃度はバラつきは大きいものの初回の測定時からほぼ一定となり、上昇の傾向は見られなかった。NaとSiとも濃度の経時変化が不明であったため、albiteの溶解速度の評価は不可能であった。

温度による影響については25°C及び60°Cの場合では差はほとんどないが、90°Cの結果ではNaとSiの濃度が高くなった。

(4) 表面層の観察

90°Cで溶解試験を実施した試料についてのみ、SEM、X線回折及びEPMAによる表面観察を行った。試料の粒度は 250~500 μm である。

SEMによる観察の結果、溶解試験後の試料表面に偏平状の層が認められたが、組成については不明である。X線回折による測定では、回折ピークの変化は見られなかった。EPMAを用いて、Albite表面のNa、Al、Si濃度を測定した結果についても明瞭な変化は確認されなかった。

第2章 EQ3/6 コードに関する調査・検討

ここでは、速度論的な計算ができる地球化学コードであるEQ3/6を選定して、その機能の整理及び適用性について検討を行った。

2.1 EQ3/6 コードの機能の整理

以下に平衡に関する部分と速度に関する部分に分けて基本式を示す。

2.1.1 平衡に関する計算

(1) 物質収支の基本式

基本式はEQ3NRと同様、電荷バランスの式、物質収支の式、質量作用の式の3種類の式であり、これらの連立方程式を解いて溶液中のspeciationを計算する。

(2) 活量

水溶性化学種の活量のうち中性化学種については、 $\log \gamma_1 = 0$ としている。水の活量はHelgesonの近似式により計算する。純鉱物の活量は1としている。また、固溶体の活量は端成分の活量の和として定義している。

(3) 活量係数

水溶性化学種の活量係数はEQ3NR同様、Helgeson B-dotの式、Daviesの式、Pitzerの式の3種類が考慮できる。

(4) 飽和指標及び熱力学的親和力

溶液中の水溶性化学種濃度に対する鉱物及び固溶体の平衡状態は、飽和指標(SI)により判断することができる。

2.1.2 速度に関する計算

EQ3/6では、相対速度式、遷移状態速度式、線型+多項式の速度式、活量項の速度式及びベキ乗の速度式の5種類が選択できる。

(1) 相対速度式

$$v_j^{rel} = K_{+,1j} + K_{+,2j}\xi + \frac{1}{2!} K_{+,3j}\xi^2$$

$$-v_j^{rel} = K_{-,1j} + K_{-,2j}\xi + \frac{1}{2!} K_{-,3j}\xi^2$$

K_+ : 溶解速度定数
 K_- : 沈澱速度定数

(2) 遷移状態速度式

$$v_j =$$

$$f_j \cdot s_j \sum_{i=1}^{l_{T,+}} K_{+,ij} \left(\prod_n^{\pi T_+ + i} a_n^{-N_{+,n+1j}} \right) (1 - \exp(-A_{+,ij}/\sigma_{+,ij}RT))$$

$$-v_j =$$

$$f_j \cdot s_j \sum_{i=1}^{l_{T,-}} K_{-,ij} \left(\prod_n^{\pi T_- + i} a_n^{-N_{-,n+1j}} \right) (1 - \exp(-A_{-,ij}/\sigma_{-,ij}RT))$$

s_j : 反応 j の溶解相の表面積
 f_j : 表面積に対する実効表面積の割合
 $K_{+,ij}$: 速度定数
 $A_{+,ij}$: 热力学親和力
 $N_{T,+ij}$: 热力学的活量 (pHに依存)
 $\sigma_{+,ij}$: 化学量論係数

(3) 線型+多項式の速度式

$$v_j = f_j \cdot s_j (K_{+,1j} + K_{+,2j} (t - t_0)^{-1/2})$$

$$-v_j = f_j \cdot s_j K_{-,1j}$$

$K_{+,1j}$: 線型式の速度定数
 $K_{+,2j}$: 多項式の速度定数 (0で一定速度)
 t_0 : 多項式の計算が始まる時間
 t : 時間

(4) 活量項の速度式

$$v_j = f_j \cdot s_j \sum_{i=1}^{l_{T,+}} K_{+,ij} \left(\prod_n^{\pi T_+ + i} a_n^{-N_{+,n+1j}} \right)$$

$$-v_j = f_j \cdot s_j \sum_{i=1}^{l_{T,-}} K_{-,ij} \left(\prod_n^{\pi T_- + i} a_n^{-N_{-,n+1j}} \right)$$

(5) ベキ乗の速度式

$$v_j = f_j \cdot s_j K_{+,1j} A_{+,j}^{K_{+,2j}}$$

$$-v_j = f_j \cdot s_j K_{-,1j} A_{-,j}^{K_{-,2j}}$$

2.2 EQ3/6 コードを用いた鉱物-水反応による水質予測解析

EQ3/6 コードを用いて、Albiteによる溶解試験の予測解析を行い、以下のパラメータによる影響について検討を行った。

- (1) 粒度による影響
- (2) 温度による影響
- (3) 閉鎖系と開放系の比較
- (4) CO₂ ガス平衡状態による影響

2.2.1 粒度による影響

(1) 計算条件

計算条件を表2.2.1 に示す。

Table 2.2.1 Calculation conditions of effect of particle size

ケース	①	②
系	閉鎖系	⇒
温度	25°C	⇒
CO ₂ ガス平衡	大気平衡 (350ppm)	⇒
鉱物	Albite	⇒
粒度	44~74 μm (0.18 m ³ /g)	250~500 μm (0.081 m ³ /g)
固液比	10.0g/1000ml	⇒
浸出速度	4.41×10 ⁻⁸ mol/cm ² /s	⇒

(2) 計算結果

pH, Na, Al及びSi濃度に粒度による差はほとんどないことがわかった。Na濃度は時間とともに上昇し、約90日後では 3×10^{-5} mol/l となった。Alは 10^{-5} mol/l で最大となった後は、Al(OH)₃ の沈殿により濃度が減少した。Si濃度についても一定の割合で上昇後、 3×10^{-5} mol/l 付近で一定となることが予想された。

2.2.2 溫度による影響

(1) 計算条件

温度条件は25°C, 60°C及び90°Cとし, 各温度における浸出速度は次式により求めた。

計算条件を表2.2.2に示す。

$$k = A \cdot \exp(-E/R \cdot T)$$

k : 速度定数
A : 頻度因子
E : 活性化エネルギー
R : 気体定数
T : 絶対温度

Table 2.2.2 Calculation conditions of effect of temperature

ケース	①	②	③
系	閉鎖系	⇒	⇒
温度	25°C	60°C	90°C
CO ₂ ガス平衡	大気平衡 (350ppm)	⇒	⇒
鉱物	Albite	⇒	⇒
粒度	44~74 μm (0.18 m ² /g)	⇒	⇒
固液比	10.0g/1000ml	⇒	⇒
浸出速度	$4.41 \times 10^{-16} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$	2.37×10^{-15}	7.75×10^{-15}

(2) 計算結果

pH, Na, Al及びSi濃度とも変化の傾向は, 粒度による影響の場合と同様であった。

温度について比較すると, 温度が高いほど経時変化は早く進む傾向であった。pHは60°Cと90°Cの場合, 100日以降急激に上昇することが予測された。

2.2.3 閉鎖系と開放系の比較

(1) 計算条件

試験に則した解析を行うため, 閉鎖系及び開放系とも初期溶液に大気と平衡状態にあるHCO₃⁻濃度を与える, その後, 気相との炭酸ガス平衡はないものとして計算した。

計算条件を表2.2.3に示す。

Table 2.2.3 Calculation conditions for comparison closed and open system

ケース	①	②
系	閉鎖系	開放系
温度	25°C	⇒
CO ₂ ガス平衡	なし (初期濃度 52.5 ppm)	⇒
鉱物	Albite	⇒
粒度	44~74 μm (0.18 m ³ /g)	⇒
固液比	10.0 g/1000ml	⇒
浸出速度	4.41×10^{-6} mol/cm ² /s	⇒

(2) 計算結果

閉鎖系と開放系の pH, Na, Al 及び Si 濃度にはほとんど差がないことがわかった。

2.2.4 炭酸ガスの平衡状態による影響

(1) 計算条件

大気平衡の場合、大気平衡にある初期溶液から消費されていく場合、及び炭酸ガスが存在しない場合の 3 条件について、計算を行った。計算条件を表2.2.4 に示す。

Table 2.2.4 Calculation conditions of effect of CO₂ gas equilibrium condition

ケース	①	②	③
系	閉鎖系	⇒	⇒
温度	25°C	⇒	⇒
CO ₂ ガス平衡	大気平衡 (350 ppm)	なし (初期濃度 52.5 ppm)	なし
鉱物	Albite	⇒	⇒
粒度	44~74 μm (0.18 m ³ /g)	⇒	⇒
固液比	10.0 g/1000ml	⇒	⇒
浸出速度	4.41×10^{-6} mol/cm ² /s	⇒	⇒

(2) 計算結果

炭酸ガスの存在条件は、pHとAl濃度に影響することがわかった。pHについては炭酸ガスが常時平衡である場合では4.9程度であるが、炭酸ガスがない場合や消費される場合では、7以上とと高くなつた。Alについては、炭酸ガスが常時平衡である場合は、約10日後からAl(OH)₃が沈澱することによって濃度が減少するが、炭酸ガスがない場合や消費される場合ではAl濃度の減少はなかつた。なお、NaとSi濃度については、CO₂ガスの存在による影響は少ないことが予想された。

第3章 化学反応－水理・物質移行の連成現象の解析

3.1 水理・物質移行現象が化学反応に及ぼす影響

性能評価研究施設の動的化学反応試験設備（IMAGE-GEOCHEM）において実施する鉱物のカラム試験について、化学反応－物質移行連成コードを用いて予備解析を実施した。解析に使用したモデルを以下に示す。

(1) 物質移動

空間を複数の有限体積メッシュで表す。各時間ステップ毎にメッシュ内での化学反応を計算し、液相に分配された化学種量を流速分布に従って移動させる。この時、各メッシュ内では完全混合を仮定する。現実には固相を分配されてもコロイドなどの形態で移動する場合があるが、その挙動はまだ充分モデル化できていないため、ここでは固相は移動しないものとする。

(2) 化学反応

化学反応として、固相の溶解／沈殿反応、液相の分種を考慮する。液相の分種は瞬時平衡を仮定する。固相の溶解／沈殿反応については、溶解に0次反応、沈殿に1次反応を仮定する。

$$\frac{dm}{dt} = \rho_s \rho k_0 \left(1 - \frac{IAP}{K_{sp}} \right) \quad (3.1.1)$$

m : 固相の濃度
 ρ_s : 比表面積
 ρ : 見かけ密度
 k_0 : 初期溶液速度
 IAP : イオン積
 K_{sp} : 溶解度積

この式は、次のように変形することができる。

$$\frac{dm}{dt} = \rho_s \rho k_0 (K_+ K_{sp} - K_- IAP) \quad (3.1.2)$$

K_+ : 溶解反応速度
 K_- : 沈殿反応速度

この式に従って溶解する固相は、液相中のイオン濃度が低い間は初期溶解速度 k_0 で溶解し、イオン積が溶解度に近づくに従って溶解速度は低下し、イオン積と溶解度

が一致した時点で溶解しなくなる。このモデルでは、固相の表面積の変化は考慮していない。

3.2 アルバイト充填カラム中の鉱物-水反応の予測解析

(1) 解析条件

Albiteの溶解反応における水の流れの影響について検討した。解析条件を表3.2.1に示す。

Table 3.2.1 Parameter list for the analysis

真密度	:	2.7	(g/cm ³)
充填密度	:	1.6	(g/cm ³)
空隙率	:	0.4	(-)
比表面積	:	0.081	(m ² /g)
温度	:	25	(°C)
浸出速度	:	4.41×10^{-18}	(mol/cm ² /s)
カラム長	:	1000	(cm)
流速	:	10.0	(cm/d)
分散長	:	10.0	(cm)
<hr/>			
考慮する鉱物 : Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$)			
: Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)			
: Quartz (SiO_2)			
: Paragonite ($\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)			
: Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)			
<hr/>			
液相条件	:	純水 (pH 7.0 イオン強度 0)	

考慮する鉱物には、2.2の検討結果からGibbsite, Kaolinite, Quartz, Paragonite及びalbiteを選定した。また初期条件はAlbiteを均質に充填したカラムに純水を飽和させた状態とした。

カラム内では、次の段階で反応が起こる。

- 初期条件ではAlbiteは非平衡であるので、溶解反応が起きる。
- Albiteの溶解によって、Na, Al, Si濃度が上昇し、やがてGibbsiteが沈殿する。
- 次にKaoliniteが沈殿し、替わりにGibbsiteが溶解する。
- さらに液相のイオン濃度が上昇すると、Quartzが沈殿する。
- Paragoniteが沈殿を始めると、替わりにGibbsiteが溶解する。
- QuartzとParagoniteの沈殿が続き、やがて液相濃度がAlbite自身の溶解度に到達すると反応は終了する。（厳密には、前述のように液相濃度が溶解度に接近する

に従って溶解反応速度が小さくなるモデルを採用しているため、液相濃度はAlbiteの溶解度に無限に接近するが到達することはない。)

(2) 計算結果

2日目における沈殿は、KaoliniteとQuartzである。Gibbsiteはごく初期の間に沈殿を開始し、さらにKaoliniteの沈殿と入れ替わりに溶解してしまうので、この時間まで既に無くなっている。

20日目では、KaoliniteとQuartzは全範囲に沈殿するが、カラム中央部(2~9m)で沈殿量がすつない凹状の分布を示す。この中央部にはParagoniteの沈殿が生成している。

40日目では、Paragoniteの沈殿がさらに増加し、逆にカラム中央部ではKaoliniteが消失している。60日、80日はこれと同様の分布形態でそれぞれの沈殿が増加している。

100日では80日と比べて沈殿の増加がほとんどなく、定常状態に入る。

以上の沈殿する固相の種類とその生成速度から、カラムは以下の4つの領域に分類することができることがわかった。

① 0~2m ・ KaoliniteとQuartzの沈殿が継続する。

② 2.5m付近・約12日まではKaoliniteとQuartzが沈殿する。

- ・12日からParagoniteの沈殿が始まり、替わりにKaoliniteが溶解する。この反応は40日でKaoliniteが全て溶解するまで継続する。

- ・その後もParagoniteとQuartzの沈殿が継続する。

③ 5~9m ・②の領域と同様の経過をたどるが、Kaoliniteが全て溶解して後は、Paragonite、Quartzの沈殿生成が少なくなり、50日以後はほとんど沈殿が増加しない。

④ 9~10m ・①の領域と同様にKaoliniteとQuartzが沈殿が継続する。

**Development of Models on
Near-field Nuclide Transport and
Groundwater Quality Evolution**

February, 1993

Mitsubishi Materials Corporation

PART I I M A G E - M A S T R A

1. Survey on the analytical models

1.1 Survey on the analytical models on near-field mass transport

In this section, near-field mass transport models developed by Pigford were surveyed. Because the purpose of this survey was to select an appropriate analytical model for benchmarking the numerical model used in MASTRA, the models on the effects of non-linear sorption, temperature and radioactive decay which were not considered in MASTRA, were excluded from this survey. The medium in these models was limited for porous one and the fractured medium that can be mathematically converted to porous medium.

Followings are the criteria to select the model,

- 1) to be almost the same geometry as MASTRA,
- 2) not introducing a myth in modeling philosophy.

The specific feature of MASTRA are ;

- a) constant concentration at simulated waste surface,
- b) three media of waste form, buffer and host rock,
- c) diffusion dominant in buffer and diffusive convective in host rock,
- d) traceable to time dependent development of the concentration

1.2 Selection of the analytical solution used for the benchmarking

Any analytical model stands on the proposition that is not needed in numerical models. An appropriate analytical model is No. 6 in Table 1.1.1.

In No. 6, concentration distribution in host rock is adequately modeled, with the consideration of the flow field. Even though the geometry is modified to proloid spheroid, the elongation of major axis can give good approximation. Significant proposition of this model is constant concentration at buffer surface.

1.3 Steady state release rate from prolate spheroid waste form through buffer

In this section, the description of the analytical model is given for solubility limited nuclide release from waste form to host rock through buffer, which is to be used for the benchmarking.

In this modeling, the geometric modification was made to get the analytical solution. Waste form is represented by prolate spheroid and the surrounding buffer is also modeled by the prolate spheroid of the same focus. The conceptual view is shown in Fig. 1.3.1.

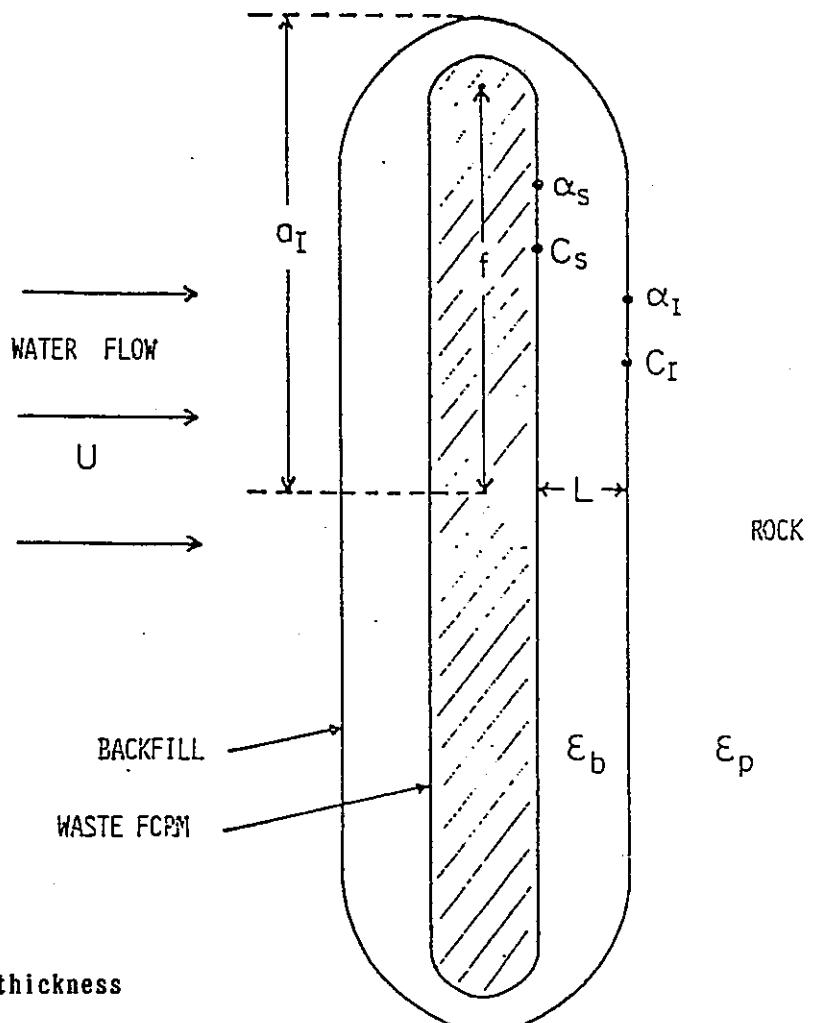


Fig. 1.3.1 Geometry of the near field model

The steady state concentration and release rate at buffer surface is given as follows;

Concentration at buffer surface

$$c_1 = \frac{c^*}{\left[\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right] \left[Q_0(\alpha_s) - Q_0(\alpha_1) \right] \cosh(\alpha_1) \operatorname{Sh}(Pe) + 1}$$

Release rate at buffer surface

$$M = \frac{4\pi \varepsilon_2 D_f c_1 z_1}{\left[\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right] \left[Q_0(\alpha_s) - Q_0(\alpha_1) \right] \cosh(\alpha_1) + \left[\operatorname{Sh}(Pe) \right]^{-1}}$$

$$\operatorname{Sh}(Pe) = \begin{cases} \frac{1}{Q_0(\alpha_1) \cosh(\alpha_1)} \left[1 + \frac{Pe}{2 Q_0(\alpha_1) \cosh(\alpha_1)} \right], & Pe \text{ small} \\ \left[\frac{Pe}{\pi} \tanh(\alpha_1) \right]^{1/2}, & Pe > 4 \end{cases}$$

These three assumption have been laid on the solution,

- 1) to modify the waste to the prolate spheroid of the same volume and the surface area,
- 2) to have uniform concentration at buffer surface,
- 3) to be able to neglect diffusion in flowing water.

This model is an analytical solution, not an explicit solution, and is expected to be almost adequate, because these assumption are not so eccentric.

FEMWATER/WASTE-PNC and DTransu2D-EL are two dimensional, otherwise the analytical model is three dimensional. Infinite major axis can be considered for comparing two dimensional code, in which release rate from the unit length of infinite cylinder is equal to that from the circle.

2. Benchmark of the numerical analysis with the analytical solution

Flow and mass transport codes, DTransu2D-EL and FEMWATER/WASTE-PNC were benchmarked with the analytical model described in Section 1.

2.1 The input data and the geometry

The hydrology and related characteristics described in Heisei 3 Report were used for the benchmarking. Other data needed for the mass transport analysis were selected, and the mesh data and the geometry were modified from that in Heisei 3 Report for this calculation. The boundary condition and the geometry are shown in Fig. 2.1.1 and Fig. 2.1.2, respectively. The input data is summarized in Table 2.1.1.

Table 2.1.1 Input data for the calculation

Calculation No.		1	2	3	4		
Darcy velocity in rock (cm/s)		1E-5	1E-6	1E-7	1E-8		
Hydraulic conductivity (cm/s)	Rock	1E-4	1E-5	1E-6	1E-7		
	Buffer			1E-11			
Porosity		0.01		0.3			
Kd (ml/g)	Rock	0		0			
	Buffer						
Hydraulic gradient		0.1					
L. dispersion length (cm)		100					
T. dispersion length (cm)		100					
Effective Diffusivity(cm ² /s)	Rock	1E-7					
	Buffer	1E-6					
Calculation time (s)		1.642E7 (~190 days)					
Time step (s)		1.728E4		1.728E5			

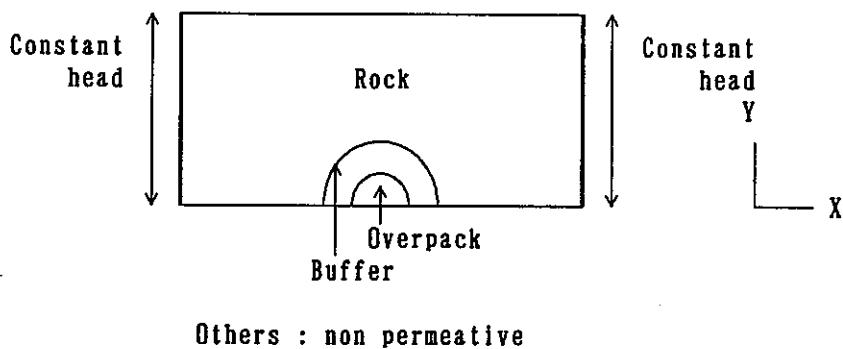
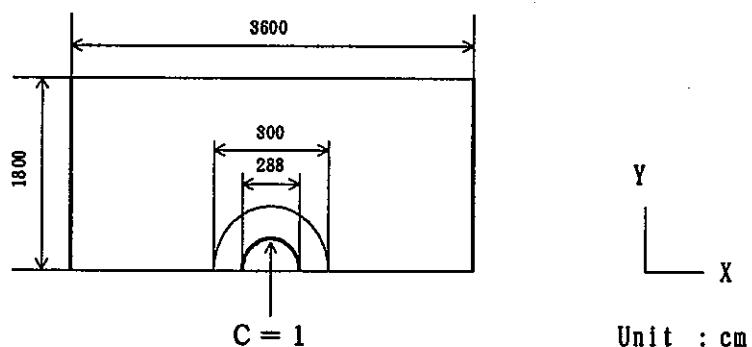


Fig. 2.1.1 Boundary condition of flow field



Others : $\partial C / \partial x = 0$

Fig 2.1.2 Boundary condition of mass transfer analysis

2.2 Comparision of numerical codes with analytical solution

The results obtained using by DTransu-2D • EL and FEMWATER/WASTE-PNC were compared with analytical solution selected in Capter 1. Calculated flux at buffer-rock interface is given in Table 2.2.1.

Table 2.2.1 Comparison of flux of numerical and analytical solution

Darcy velocity (cm/s)	Flux/ C_0 (cm/s)		
	FEMWATER- FEMWASTE	DTransu2D-EL	Analytical solution
1E-5	1.52 E-7	1.578E-7	1.448E-7
1E-6	9.25 E-8	1.292E-7	7.368E-8
1E-7	3.31 E-8	6.108E-8	1.225E-8
1E-8	2.26 E-8	2.222E-8	1.454E-9

DTransu-2D・EL and FEMWATER/WASTE-PNC gave nearly equal concentration profile in each case. But some higher concentration was observed in FEMWATER/WASTE-PNC.

The flux from the analytical solution has a constant value under the darcy velocity of 1E-8 cm/s and above 1E-5 cm/s, and increases with darcy velocity in transient region. The result of DTransu-2D・EL and FEMWATER/WASTE-PNC shows larger flux than the analytical solution, and the discrepancy was small in FEMWATER/WASTE-PNC at any flow velocity. Larger difference between numerical and analytical solution was appeared in small velocity region. This may be caused by finite calculation time in numerical analysis, in which the steady state is not attained.

Calculated concentration distribution was different in detailes between DTransu-2D・EL and FEMWATER/WASTE-PNC. The reason is not clear, but the additional one dimensional analysis sugested that input data such as dispersion coefficient may be invalid in FEMWATER/WASTE-PNC.

3. Analysis for MASTRA test apparatus

Mass transfer in MASTRA apparatus was analyzed using DTransu2D-EL .

3.1 The input data and boundary conditions

Four case of analysis were made for flow rate of 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} and 10^{-3} cm/s. The input data is summarised in Table 3.1.1, and the boundary condition is shown in Fig. 3.1.1.

Table 3.1.1 Input data for mass transfer analysis

Darcy velocity in rock (cm/s)	1E-6	1E-5	1E-4	1E-3			
Hydraulic gradient	5.99E-6	5.99E-6	5.99E-6	5.99E-6			
Hydraulic conductivity (cm/s)	Rock	1E-4	1E-5	1E-6			
	Buffer	0.01					
	Permeable zone	0.01					
Kd (ml/g)	0						
L dispersion length (cm)	5.0						
T dispersion length (cm)	1.0						
Molecular diffusivity(cm ² /s)	2.0E-5						
Calculation time (s)	7.776E6 (~90 days)						
Time step (s)	1.0E3	9.6E3	2.5E4	2.5E4			
Source concentration	Normalized to 1						

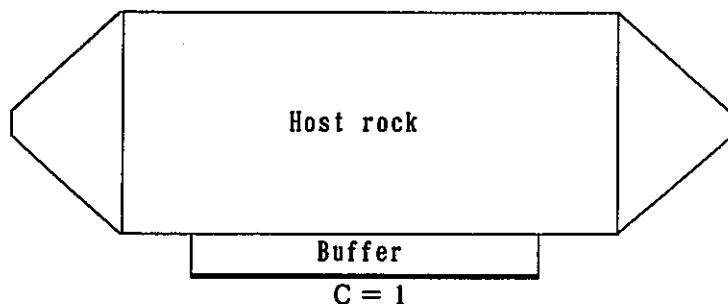


Fig. 3.1.1 Boundary conditions in mass transfer analysis

3.2 Results

The results obtained are summarized as follows.

- At flow rate of 10^{-3} cm/s.

The concentration profile reaches almost steady state after 20 days, at which equiconcentration line of 0.01 develops from upstream end of buffer and not expand the upstream part of host rock. The line lies 4 cm apart parallel to the buffer. After 50 days, the concentration at buffer-rock interface increases with the distance along water flow direction, the maximum concentration is 0.02.

- At flow rate of 10^{-4} cm/s.

The concentration profile reaches almost steady state after 20 days, at which equiconcentration line of 0.01 expands 3 cm into the upstream part of host rock. The line lies 20 cm apart parallel to the buffer. After 50 days, the concentration at buffer-rock interface increases with the distance along water flow direction, the maximum concentration is 0.1.

- At flow rate of 10^{-5} cm/s.

The concentration profile reaches almost steady state after 40 days, at which equiconcentration line of 0.01 expands 15 cm into the upstream part of host rock. The line lies 30 cm apart parallel to the buffer. After 50 days, the concentration at buffer-rock interface increases with the distance along water flow direction, the maximum concentration is 0.5.

- At flow rate of 10^{-6} cm/s.

The concentration plume is formed by diffusion with slight displacement by advection. At this flow rate the steady state without concentration reflection by the wall can not be attained in flow cell. After 50 days, the concentration at buffer-rock interface has a peak at the center.

4. Conceptual examination toward realistic modelling

In the analysis in the previous chapter, all the details of MASTRA apparatus is not considered. The qualitative decision was made on the reserved features, but additional study will be needed on the followings ;

(1) Effect of the sensor

Two technical issues have been identified to quantify the effect of the sensor.

① Effect of the void at measuring position in beads-fill flow cell

② Effect of impermeable guide tube of sensor inserted in flow cell

The available computer resource should be taken into account for the implementation of these analysis, because hydrology and mass transfer around sensor in beads-fill medium are needed.

(2) Effect of density current

Three dimensional analysis is indispensable for quantify the effect of increasing density of water caused by tracer dissolution. As same as above, the available computer resource should be taken into account.

PART II I M A G E - G E O C H E M

1. Data acquisition on mineral dissolution kinetics

Methods of dissolution rate experiment were surveyed. According to the suitable method, the dissolution rate of Albite was measured.

1.1 Experimental method for dissolution kinetics data acquisition

Feldspar is one of general crystalline minerals, therefore that was selected as target for this study. The subjects of this survey were as follows.

- (1) Phenomena of dissolution reaction.
- (2) Kinetics of dissolution reaction.
- (3) Character of dissolution reaction.
- (4) Measurement method of dissolution rate.

1.1.1 Phenomena of dissolution reaction

Dissolution reaction is controlled by two kind of rate determining steps as follows.

- ① Diffusion rate through protective layer on mineral surface
- ② Chemical reaction rate between mineral surface and aqueous phase.

The protective layer is studied by many researchers, however direct observation has not been made.

1.1.2 Kinetics of dissolution reaction

Dissolution reaction can be separated into four sequential stages.

- (1) Ion exchange stage

Ion exchange occurs in first stage of dissolution reaction.

- (2) Nonlinear release stage

Nonlinear release of all cations from the mineral surface occurs in the second stage according to following rate equation.

$$C = k_e t^n$$

C = concentration of released cation
k_e = exponential of rate constant
n = empirically derived exponent

(3) Parabolic rate stage

The next stage of the dissolution can be presented according to parabolic rate equation.

$$C = C_0 + k_p t^{1/2}$$

C₀ = initial concentration of cation in this stage
k_p = parabolic rate constant

(4) Linear rate stage

The cation concentration in solution increases linearly with time in the final stage.

$$C = C_0 + K_1 t$$

K₁ = linear rate constant

1.1.3 Character of dissolution reaction

Data compiled by Fleer on feldspar dissolution rate is considered to be reference data.

1.1.4 Measurement method of dissolution rate

(1) Preparation of mineral sample

The minerals are crushed under 2 μm. At that time very small powders stick on the surface of sample. After the seiving, the samples should be washed with acetone, HF+H₂SO₄ mixed solution, H₂SO₄ solution and H₂O. Then the mineral samples are dried at about 100°C.

(2) Measurement condition of dissolution rate

Container used are of teflon, polyethylene and so on. In high temperature experiments, metal containers are used.

Solid-solution ratio spread over wide range. Generally solution is set 10 ~300ml per 1g of solid.

The atmosphere is controlled in various condition corresponding to the experimental purpose. In some cases, CO₂ gas concentration is controlled.

Various solution is used for the experiment, such as distilled water, acid solution and pH buffer solution.

Temperature is ranged from room temperature to about 300°C.

(3) Filtration methods

In general, the liquid samples were filtrated by membrane filter. Pore size of the filter is 0.1 μm or 0.22 μm.

(4) Solid phase analysis

Additional solid phase analysis to be used are as follows;

- ① Measurement of surface area by B.E.T. method.
- ② Measurement of mineral composition by X-ray diffraction.
- ③ Analyses of surface by SEM and TEM.
- ④ Analyses of surface by XPS and ESCA.
- ⑤ Chemical component analysis.

1. 2 Albite dissolution rate measurement

Dissolution rate of Albite was measured in distilled water.

1. 2. 1 Method

(1) Albite sample

Albite sample is product of South Dakota mine in U.S.A. Particle sizes are prepared in 0.25~0.50mm(60~32mesh) and in 44~74 μm (330~200mesh).

(2) Rinsing of Albite sample

Crushed Albite was washed with acetone and distilled water for 3 times repeatedly.

(3) Measurement of dissolution rate

The batch experiment was carried out. Albite of 10 g was put into distilled water of 1000ml in teflon container. Temperatures were controlled at 25, 60 and 90 °C. Aging term was from 1 hour to 91 days.

The liquid samples were filtrated by membrane filter(0.2 μm) and ultra-filter (cut off molecular weight 10000). pH, Eh and concentrations of Na, Al and Si were measured.

Surface of solid phase is analyzed after dissolution test by SEM, XRD, and EPMA . T

1. 2. 2 Results

(1) X-ray diffraction

The diffraction pattern revealed that the sample was crystalline of Albite.

(2) Effect of rinsing

SEM observation and specific surface measurement showed that the rinsing of Albite reduced the surface area to one second or one third, by eliminating very small particle from the surface.

(3) Result of dissolution test

The effect of the filtration method was very small. Measured pH, [Na] and [Si] were constant with time, and the dissolution rate could not be estimated. Same tendency was observed at 25°C and 60 °C, whereas [Na] and [Si] increased at 90 °C.

(4) Surface analysis of solid phase

After dissolution tests, the surface of the sample for 90 °C experiment was analysed. SEM, XRD, and EPMA did not show clear alteration of the surface.

2. Survey on EQ3/6 code

2.1 Function of EQ3/6 code

2.1.1 Equations for equilibrium calculation

Following equations are used for equilibrium calculation.

(1) Equations for mass balance

The charge balance, mass balance and mass action are basic equations for calculation of the speciation.

(2) Equations for activity correction

Activity coefficients of neutral aqueous species is given as 1. Activity of water can be approximated using Helgeson's equation. Activity of pure minerals are 1, and that of solid solution are sum of end member minerals.

(3) Equations for activity coefficient

Three options are incorporated in EQ3/6, Helgeson B-dot, Davies and Pitzer.

(4) Saturation index and affinity

Equilibrium between aqueous and solid phase can be known from saturation index.

2.1.2 Equations for kinetics calculation

EQ3/6 has five kinds of kinetics equations, relative rate equation, transition-state theory equation, linear + parabolic rate equation, activity term rate equation and power rate equation.

(1) Relative rate equation

$$v_+^{rel} = K_{+,1} + K_{+,2}\xi + \frac{1}{2!} K_{+,3}\xi^2$$

$$-v_-^{rel} = K_{-,1} + K_{-,2}\xi + \frac{1}{2!} K_{-,3}\xi^2$$

K_+ : Rate constant for dissolution

K_- : Rate constant for precipitation

(2) Transition-state theory equation

$$v_j =$$

$$f_j s_j \sum_{i=1}^{l_{T,+}} K_{+,ij} \left(\prod_a a_a^{-N_{+,aij}} \right) \left(1 - \exp(-A_{+,ij}/\sigma_{+,ij} RT) \right)$$

$$-v_j =$$

$$f_j s_j \sum_{i=1}^{l_{T,-}} K_{-,ij} \left(\prod_a a_a^{-N_{-,aij}} \right) \left(1 - \exp(-A_{-,ij}/\sigma_{-,ij} RT) \right)$$

s_j : Total surface area of the phase dissolving

f_j : Fudge factor the proportion of effective to total surface area

$K_{+,ij}$: Rate constant

$A_{+,ij}$: Affinity of reaction

$N_{+,ij}$: Thermodynamic activity

$\sigma_{+,ij}$: Stoichiometric factor

(3) Linar + parabolic rate quation

$$v_j = f_j s_j (K_{+,1j} + K_{+,2j} (t - t_0)^{1/2})^2$$

$$-v_j = f_j s_j K_{-,1j}$$

$K_{+,1j}$: Liner coefficient

$K_{+,2j}$: Parabolic coefficient

t_0 : Start time

t : Time

(4) Activity term rate equation

$$v_j = f_j s_j \sum_{i=1}^{l_{T,+}} K_{+,ij} \left(\prod_a a_a^{-N_{+,aij}} \right)$$

$$-v_j = f_j s_j \sum_{i=1}^{l_{T,-}} K_{-,ij} \left(\prod_a a_a^{-N_{-,aij}} \right)$$

(5) Power rate equation

$$v_j = f_j s_j K_{+,1j} A_{+,1j}^{k+,2j}$$

$$-v_j = f_j s_j K_{-,1j} A_{-,1j}^{k-,2j}$$

2.2 Calculation of Albite dissolution

Dissolution reaction of Albite was simulated using EQ3/6 code. Subjects of the calculation were as follows :

- (1) Effect of particle size,
- (2) Effect of temperature,
- (3) Comparison of open and closed system,
- (4) Effect of CO₂ gas equilibrium conditions.

2.2.1 Effect of particle size

(1) Calculation condition

The calculation conditions are shown in table 2.2.1.

Table 2.2.1 Calculation conditions of effect of particle size

	①	②
System	Closed system	⇒
Temperature	25°C	⇒
Equilibrium of CO ₂	Air condition(350ppm)	⇒
Mineral	Albite	⇒
Particle size (Surface area)	44~74 μm (0.18 m ² /g)	250~500 μm (0.081 m ² /g)
Solid-solution ratio	10.0g/1000ml	⇒
Dissolution rate	4.41×10^{-6} mol/cm ² /s	⇒

(2) Results

Particle size does not effect on pH, [Na], [Al] and [Si]. [Na] and [Si] increase with time, approaching to 3×10^{-6} mol/l at steady state. [Al] reaches at 10^{-5} mol/l, then decreases to the equilibrium concentration with Al(OH)₃.

2.2.2 Effect of temperature

(1) Calculation conditions

Calculation conditions are shown in table 2.2.2. Dissolution rate at 25°C, 60°C and 90°C were given according to :

$$k = A \cdot \exp (-E / RT)$$

k : Dissolution rate
 A : Frequency factor
 E : Activation energy
 R : Gas constant
 T : Absolute temperature

Table 2.2.2 Calculation conditions of effect of temperature

	①	②	③
System	Closed system	⇒	⇒
Temperature	25°C	60°C	90°C
Equilibrium of CO ₂	Air condition(350ppm)	⇒	⇒
Mineral	Albite	⇒	⇒
Particle size (Surface area)	44~74 μm (0.18 m ² /g)	⇒	⇒
Solid solution ratio	10.0g/1000ml	⇒	⇒
Dissolution rate	4.41×10^{-16} mol/cm ² /s	2.37×10^{-15}	7.75×10^{-15}

(2) Results

The results shows the same tendency described in 2.2.1. Temperature increase enhances the reaction, and the concentration suddenly raise after 100 days.

2.2.3 Comparison of open and closed system

(1) Calculation conditions

For comparison of batch test and column test, we calculated dissolution behavior of Albite by using functions of open and closed system. Calculation conditions are shown in table 2.2.3.

Table 2.2.3 Calculation conditions for comparison closed and open system

	①	②
System	Closed system	Open system
Temperature	25°C	⇒
Equilibrium of CO ₂	CO ₂ free (Initial 52.5ppm)	⇒
Mineral	Albite	⇒
Particle size (Surface area)	44~74 μm (0.18m ² /g)	⇒
Solid solution ratio	10.0g/1000ml	⇒
Dissolution rate	4.41×10^{-16} mol/cm ² /s	⇒

(2) Results

The results shows that the dissolution behavior of Albite in the open system is the same as that in the closed system.

2.2.4 Effect of CO₂ gas equilibrium conditions

(1) Calculation conditions

Calculation was made under air equilibrium condition during test, CO₂ gas equilibrium condition before test, and CO₂ free condition during test.

Calculation conditions are shown in table 2.2.4.

Table 2.2.4 Calculations condition of effect of CO₂ gas equilibrium condition

	①	②	③
System	Closed system	⇒	⇒
Temperature	25°C	⇒	⇒
Equilibrium of CO ₂	Air condition(350ppm)	CO ₂ free Initial 52.5ppm	CO ₂ free
Mineral	Albite	⇒	⇒
Particle size (Surface area)	44~74 μm (0.18 m ² /g)	⇒	⇒
Solid solution ratio	10.0g/1000ml	⇒	⇒
Dissolution rate	4.41×10^{-16} mol/cm ² /s	⇒	⇒

(2) Results

CO₂ conditions can give an effect on pH and [Al]. Keeping CO₂ pressure at air level causes pH of 4.9, while pH raises to 7 under CO₂ free and CO₂ consuming environment. [Al] decreases after 10 days because of the precipitation of Al(OH)₃ under air equilibrium. In case of CO₂ free and CO₂ consuming environment, [Al] decrease could not be observed. [Na] and [Si] do not be affected by CO₂.

3. Analysis on the coupled chemical and hydrological phenomena

3.1 Effect of mass transport on chemical reaction

We analyzed dissolution behavior of Albite in column test by using reactive transport code. Analytical model is described as follows.

(1) Mass transport

Spaces is described finite volume mesh. In each time step, chemical equilibrium condition is calculated and amount of species move according to flow rate. In each mesh, species are completely mixed.

(2) Chemical reaction

The chemical reactions are assumed dissolution/precipitation of solid phase and speciation in liquid phase. The speciations are assumed instantaneous equilibrium. The dissolution/precipitation of solid phase is calculated by 3.1.1 equation.

$$\frac{dm}{dt} = \rho_s \cdot \rho k_0 \left(1 - \frac{IAP}{K_{sp}} \right) \quad (3.1.1)$$

m : Concentration of solid
 ρ_s : Surface area
 ρ : Apparent density
 k_0 : Initial dissolution rate
IAP : Ionic product
 K_{sp} : Solubility product

3.3.1 equation can be converged to 3.3.2 equation.

$$\frac{dm}{dt} = \rho_s \cdot \rho k_0 (K_+ K_{sp} - K_- IAP) \quad (3.1.2)$$

K_+ : Dissolution rate
 K_- : Precipitation rate

In the case of dilute solution, the dissolution rate is the same as initial rate k_0 . When the ionic product become to the solubility product, the dissolution rate become slow. The change of surface area is ignored.

3.2 Analysis for Albite-water reaction in column experiment

(1) Analysis conditions

The effect of water flow is analyzed. Analysis condition is shown in table 3.2.1.

Table 3.2.1 Parameter list for the analysis

Density	:	2.7	(g/cm ³)
Compacted density	:	1.6	(g/cm ³)
Porosity	:	0.4	(—)
Surface area	:	0.081	(m ² /g)
Temperature	:	25	(°C)
Leaching rate	:	4.41×10^{-16}	(mol/cm ² /s)
Length of column	:	1000	(cm)
Flow rate	:	10.0	(cm/d)
Length of dispersion	:	10.0	(cm)
<hr/>			
Mineral	:	Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	
	:	Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	
	:	Quartz (SiO_2)	
	:	Paragonite($\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	
	:	Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	
<hr/>			
Liquid phase	:	Pure water	(pH 7.0)

Gibbsite, kaolinite, quartz, paragonite and Albite are selected in analysis. In column, predicted reaction is as follows.

- a) At first, Albite dissolves in solution.
- b) Concentration of Na, Al and Si rise, then Gibbsite precipitates.
- c) After Kaolinite precipitation, Gibbsite dissolves.
- d) Quartz precipitates.
- e) After Paragonite precipitation, Gibbsite dissolves.
- f) Quartz and paragonite dissolve continuously, then the reaction finish when the concentration reach the solubility of Albite.

(2) Result

After 2 days, Kaolinite, and Quartz precipitate. Gibbsite dissolved before this time.

After 20days, Kaolinite and Quartz precipitate in all column region. Paragoniteite precipitates in central region of column.

After 40days, the precipitation of Paragonite increases. Kaolinite dissolves from the central region of column.

After 100days, the precipitation do not increase. The reactions reach to the equilibrium state.

Above all, it was estimated that the column was separated four regions.

① 0~2 m • Kaolinite and Quartz precipitate cotinuously.

② 2.5 m • Before about 12 day, Kaolinite and Quartz precipitate.

- After about 12 day, Paragonite precipitates and Kaolinite dissolves.
- After about 40 day, Paragonite and Quarz precipitate cotinuously.

③ 5~9 m • At first the reaction is same as ②.

After Kaolinite dissolve, the precipitation of Paragonite and Quartz decrease.

④ 9~10 m • Kaolinite and Quartz precipitate cotinuously.